

**(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)**

**(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle**
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
18 avril 2002 (18.04.2002)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 02/30375 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷ : A61K 7/13,
7/06, 7/48, 7/42

Françis [FR/FR]; 14 rue de la Nonette, F-60300 Senlis (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR01/03110

(74) Mandataires : CATHERINE, Alain etc.; Cabinet Harlé et Phélip, 7 rue de Madrid, F-75008 Paris (FR).

(22) Date de dépôt international : 9 octobre 2001 (09.10.2001)

(81) États désignés (national) : CA, JP, US.

(25) Langue de dépôt : français

(84) États désignés (régional) : brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

(26) Langue de publication : français

Publiée :
— avec rapport de recherche internationale

(30) Données relatives à la priorité :

00/12894	9 octobre 2000 (09.10.2000)	FR
00/12895	9 octobre 2000 (09.10.2000)	FR

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :
L'OREAL [FR/FR]; 14 rue Royale, F-75008 Paris (FR).

(72) Inventeur; et

(75) Inventeur/Déposant (pour US seulement) : PRUCHE,

(54) Title: DYEING COMPOSITION, METHOD FOR OBTAINING SAME AND USE FOR COLOURING THE SKIN AND/OR KERATINOUS FIBRES

(54) Titre : COMPOSITION DE COLORATION, PROCEDE D'OBTENTION ET UTILISATION POUR LA COLORATION DE LA PEAU ET/OU DES MATIERES KERATINIQUES

$$\frac{[Mn(II)]}{[HCO_3]} \leq 1 \text{ AVEC } [Mn(II)] \neq 0$$

$$\frac{[Zn(II)]}{[HCO_3]} \leq 1 \text{ AVEC } [Zn(II)] \neq 0$$

$$\frac{[Mn(II) + Zn(II)]}{[HCO_3]} \leq 1 \text{ AVEC } [Mn(II)] \text{ ET } [Zn(II)] \neq 0$$

corresponding to formulae: $[Mn(II)]/[HCO_3] \leq 1$ with $[Mn(II)] \neq 0$; $[Zn(II)]/[HCO_3] \leq 1$ with $[Zn(II)] \neq 0$; $[Mn(II)] + [Zn(II)]/[HCO_3] \leq 1$ with $[Mn(II)] + [Zn(II)] \neq 0$. The invention is useful for colouring the skin and/or keratinous fibres.

(57) Abstract: The invention concerns a composition comprising, in a physiologically acceptable medium, an efficient amount of at least a colouring agent precursor selected among compounds comprising at least an aromatic cycle having at least two hydroxyl groups borne by two consecutive carbon atoms of the aromatic cycle, optionally an amino acid comprising at least a thiol group, and an efficient amount of a catalytic system comprising a first constituent selected among the salts and oxides of Mn(II) and/or of Zn(II) and their mixtures and a second constituent selected among alkaline hydrogen carbonates, alkaline-earth hydrogen carbonates and their mixtures, the proportions of the first and second constituents

(57) Abrégé : La composition comprend, dans un milieu physiologiquement acceptable, une quantité efficace d'au moins un précurseur de colorant choisi parmi les composés comportant au moins un cycle aromatique ayant au moins deux groupes hydroxyles portés par deux atomes de carbone consécutifs du cycle aromatique, éventuellement un acide aminé comportant au moins un groupe thiol, et une quantité efficace d'un système catalytique comprenant un premier constituant choisi parmi les sels et oxydes de Mn(II) et/ou de Zn(II) et leurs mélanges et un second constituant choisi parmi les hydrogénocarbonates alcalins, les hydrogénocarbonates alcalino-terreux et leurs mélanges, les proportions du premier et du second constituant étant telles que les formules (I), (II), (III). Application à la coloration de la peau et/ou des matières kératiniques.

WO 02/30375 A1

**Composition de coloration, procédé d'obtention et utilisation
pour la coloration de la peau et/ou des matières kératiniques**

La présente invention concerne d'une manière générale une composition de coloration, en particulier pour la coloration de la peau et/ou des fibres kératiniques, un procédé d'obtention d'une telle composition de coloration et son utilisation pour la coloration de la peau et/ou des fibres kératiniques.

Selon un mode de réalisation, la présente invention concerne plus particulièrement une composition de coloration de la peau qui, après application sur celle-ci, lui confère un bronzage artificiel homogène et de préférence d'une teinte proche de celle d'un bronzage naturel.

Dans le domaine de la coloration de la peau et/ou des fibres kératiniques telles que les cheveux, les cils, les sourcils et les poils, on utilise à l'heure actuelle des catalyseurs enzymatiques pour activer la coloration de précurseurs de coloration. Ainsi, on active la coloration de polyphénols par oxydation en présence de polyphénoloxydase naturelle. A titre d'exemple, de la catéchine, en présence de polyphénoloxydase naturelle, donne une coloration jaune orangée et les dihydroxyphénylanaline (L. DOPA) donne de la mélanine. L'avantage principal de ces catalyseurs enzymatiques consiste en l'obtention de pigments de couleurs et de nuances originales, sans utilisation de composés oxydants. Cependant, l'inconvénient majeur de ce procédé de coloration est l'utilisation d'enzymes, pour lesquels les risques toxicologiques, la stabilité dans les compositions, la reproductibilité, le prix et l'immobilisation souvent nécessaire sont des facteurs qui limitent grandement leurs applications.

D'autre part, ces catalyseurs sont de nature protéique et l'utilisation de protéines n'est pas sans risque pour une utilisation en cosmétologie ou en dermatologie, notamment en raison des réactions de sensibilisation.

L'utilisation de catalyseurs enzymatiques dans les préparations cosmétiques du type auto-bronzant ne permet pas toujours une coloration homogène de la peau. L'application sur l'ensemble du corps de compositions contenant de la dihydroxyacétone (ou DHA), typiquement utilisée dans ce type d'application, est longue et fastidieuse, et l'obtention d'une coloration homogène est difficile.

Dans le domaine des crèmes bronzantes et autobronzantes, une amélioration a été obtenue en utilisant à la place des catalyseurs enzymatiques, des catalyseurs chimiques. Ainsi, la demande WO 92/20321 A décrit une crème favorisant le brunissement de peaux claires lors d'une exposition au soleil ou à des rayons UVB, dont la composition comprend un écran solaire, un milieu physiologiquement acceptable et une pseudocatalase. La pseudocatalase est un complexe de coordination d'un métal de transition dont le métal est Cu(I), Fe(II) ou Mn(II) et le ligand du bicarbonate. Par pseudocatalase, on entend un composé physiologiquement acceptable qui catalyse la dismutation de H₂O₂ *in vivo* de manière analogue à une catalase.

Pour le traitement de la dépigmentation de la peau liée à des blocages de la transformation de la tyrosine en mélanine, comme par exemple le vitiligo, la demande WO 92/20354 décrit une composition contenant, dans un milieu physiologiquement acceptable, une pseudocatalase.

Cette pseudocatalase est un complexe de coordination de Fe(II), Cu(I) ou Mn(II), le ligand étant du bicarbonate.

L'article de K. Schallreuter ("Pseudocatalase is a bis-manganese III-EDTA-(HC03)2 complex activated by UVB or natural sun ; J Investing Dermator Symp Proc 1999 Sep ; 451° ; 91-6) mentionne l'utilisation d'un mélange d'hyrogénocarbonate de sodium et de manganèse ayant une activité pseudocatalase pour le traitement du vitiligo. Cependant, il n'y a pas, dans l'ensemble de ces documents, d'indication concernant la coloration.

Dans le domaine de la coloration capillaire, le brevet européen EP 621029 A décrit une composition comprenant du chlorite de sodium, un sel hydrosoluble de Fe, Mn ou Cu, ou un chélate de ce sel et un précurseur de colorant d'oxydation.

La coloration des cheveux nécessite l'emploi de combinaisons H₂O₂ ammonium ou amine.

Il existe donc un besoin pour des compositions de coloration, en particulier pour la coloration de la peau et / ou des fibres kératiniques, ne nécessitant pas l'utilisation de systèmes enzymatiques.

La demanderesse a trouvé, de manière tout à fait surprenante, qu'il était possible d'obtenir des compositions de coloration comprenant au moins un précurseur de colorant susceptible de se colorer, en présence d'oxygène, par oxydation au moyen d'un système enzymatique (oxydase), 5 et éventuellement au moins un acide aminé comportant au moins un groupe thiol (SH), en remplaçant le système enzymatique par un système purement chimique.

Ainsi, le système catalytique chimique de l'invention se comporte comme une pseudo-oxydase capable de mimer l'activité oxydase sans les 10 inconvénients liés à l'emploi d'un système enzymatique.

La présente invention a donc pour objet une composition de coloration, en particulier pour la coloration de la peau et/ou des fibres kératiniques, qui ne nécessite pas la présence d'enzymes.

La présente invention concerne également un procédé pour révéler 15 la coloration d'une composition de base peu ou pas colorée comprenant au moins un précurseur de colorant par oxydation et éventuellement au moins un acide aminé comportant au moins un groupe thiol qui consiste à ajouter à la composition de base un système catalytique purement chimique et à mettre la composition de base additionnée du système catalytique en 20 présence d'un milieu oxydant tel qu'un milieu contenant de l'oxygène.

La présente invention a encore pour objet un procédé d'obtention d'une composition de coloration telle que définie ci-dessus.

La présente invention concerne en outre un procédé de coloration de la peau et/ou des fibres kératiniques utilisant une composition telle que 25 définie ci-dessus.

Enfin, la présente invention concerne des conditionnements et formes galéniques de la composition de coloration ou de constituants de la composition de coloration selon l'invention.

Dans la présente invention on entend par cosmétique un produit 30 faisant appel aux sens ayant un aspect, un toucher, une odeur et un goût agréable.

La composition pour la coloration de la peau et/ou des fibres kératiniques selon l'invention comprend, dans un milieu physiologiquement acceptable, une quantité efficace d'au moins un 35 précurseur de colorant choisi parmi les composés comportant au moins un

cycle aromatique ayant au moins deux groupes hydroxyle (OH) portés par deux atomes de carbone consécutifs du cycle aromatique et une quantité efficace d'un système catalytique comprenant un premier constituant choisi parmi les sels et oxydes de Mn(II), et/ou Zn(II) et leurs mélanges et 5 un second constituant choisi parmi les hydrogénocarbonates alcalins, les hydrogénocarbonates alcalino-terreux et leurs mélanges, les proportions du premier constituant et du second constituant étant telles que :

$$\frac{[Mn(II)]}{[HCO_3]} \leq 1 \text{ avec } [Mn(II)] \neq 0$$

10

$$\frac{[Zn(II)]}{[HCO_3]} \leq 1 \text{ avec } [Zn(II)] \neq 0$$

$$\frac{[Mn(II) + Zn(II)]}{[HCO_3]} \leq 1 \text{ avec } [Mn(II)] \text{ et } [Zn(II)] \neq 0$$

15

où [Mn(II)], [Zn(II)] et [HCO₃] représentent respectivement les concentrations molaires en Mn(II), Zn(II) et HCO₃ dans la composition.

Généralement, le rapport $\frac{[Mn(II)]}{[HCO_3]}$ varie de 10⁻⁵ à 10⁻¹, de préférence de 10⁻³ à 10⁻² et est typiquement de l'ordre de 5.10⁻³.

20

Dans le cas de Zn(II), le rapport $\frac{[Zn(II)]}{[HCO_3]}$ est en général d'un ordre de 10 à 100 fois supérieur au rapport dans le cas de Mn(II).

Typiquement, ce rapport est de 10⁻⁴ ou plus, de préférence 10⁻³ ou plus, et de préférence de l'ordre de 5.10⁻¹.

25

Dans le cas d'un mélange de Mn(II) et Zn(II), le rapport varie généralement de 10⁻⁵ à 10⁻¹, de préférence 10⁻³ à 10⁻², ce rapport étant choisi plus élevé lorsque la proportion de Zn(II) dans le mélange s'accroît.

Parmi les sels de Mn(II) et Zn(II) convenant pour la présente invention, on peut citer les chlorure, fluorure, iodure, sulfate, phosphate, nitrate et perchlorate, les sels d'acides carboxyliques et leurs mélanges.

30

A titre d'exemple, on peut citer le chlorure de manganèse, le carbonate de manganèse (par exemple rhodochrosite), le difluorure de Mn(II), l'acétate de Mn(II) tétrahydraté, le lactate de Mn(II) trihydraté, le

phosphate de Mn(II), l'iodure de Mn(II), le nitrate de Mn(II) trihydraté, le bromure de Mn(II) et le perchlorate de Mn(II) tétrahydraté, et le sulfate de Mn(II) monohydraté.

Les sels particulièrement préférés sont MnCl₂ et ZnCl₂.

5 Les sels d'acides carboxyliques incluent également des sels d'acides carboxyliques hydroxylés tels que le gluconate.

Parmi les hydrogénocarbonates alcalins et alcalino-terreux, on peut citer les hydrogénocarbonates de Na, K, Mg, Ca et leurs mélanges, préférentiellement l'hydrogénocarbonate de Na.

10 Comme indiqué précédemment, le système catalytique chimique selon l'invention constitue une pseudo-oxydase en ce qu'il oxyde les polyphénols, en présence d'oxygène, comme le ferait un catalyseur enzymatique naturel ayant une activité polyphénoloxydase.

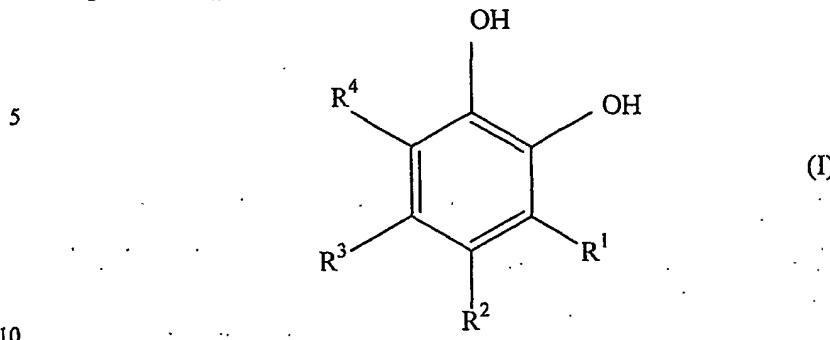
15 Par contre, le système catalytique selon l'invention n'a pas d'activité pseudocatalase en ce sens qu'il ne provoque pas la dismutation du peroxyde d'hydrogène à 0,3 % en poids (soit 1 volume d'oxygène).

20 En outre, l'activité pseudo-oxydase est liée à l'emploi du système catalytique selon l'invention. Ainsi, chacun des constituants du système catalytique pris séparément n'a pas d'activité pseudo-oxydase. De même que le remplacement du sel de Mn(II) ou Zn(II) par un autre sel, Fe, Cu ou même Mn(III) ne conduit pas à un système catalytique ayant une activité pseudo-oxydase.

25 Les précurseurs de colorant des compositions de l'invention sont des composés ou mélanges de composés comprenant au moins un cycle aromatique, de préférence un cycle benzénique, comportant au moins deux groupes hydroxyles (OH) portés par deux atomes de carbone consécutifs du cycle aromatique.

30 Le cycle aromatique peut être un cycle aromatique condensé contenant éventuellement un ou plusieurs hetéroatomes, tel que le naphtalène, le tétrahydronaphtalène, l'indane, l'indène, l'anthracène, le phénanthrène, l'indole, l'isoindole, l'indoline, l'isoindoline, le benzofuranne, le dihydrobenzofuranne, le chromane, l'isochromane, le chromène, l'isochromène, la quinoléine, la tétrahydroquinoléine et l'isoquinoléine.

Les précurseurs de colorant selon l'invention peuvent être représentés par la formule :



15 dans laquelle les substituents R^1 à R^4 , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical halogène, hydroxyle, carboxyle, carboxylate d'alkyle, amino éventuellement substitué, alkyle linéaire ou ramifié éventuellement substitué, alcényle linéaire ou ramifié éventuellement substitué, cycloalkyle éventuellement substitué, alcoxy, 20 alcooxyalkyle, alcooxyaryle, le groupe aryle pouvant être éventuellement substitué, aryle, aryle substitué, un radical hétérocyclique éventuellement substitué, un radical contenant un ou plusieurs atomes de silicium, où deux des substituants R^1 à R^4 forment conjointement un cycle saturé ou insaturé contenant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes et éventuellement condensé avec un ou plusieurs cycles saturés ou insaturés contenant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes.

Les cycles saturés ou insaturés, éventuellement condensés, peuvent être aussi éventuellement substitués.

25 Les radicaux alkyles sont généralement les radicaux alkyles en C_1-C_{10} , de préférence les radicaux alkyles en C_1-C_6 , tels que méthyle, éthyle, propyle, butyle, pentyle et hexyle.

Les radicaux alcoxy sont en général les radicaux alcoxy en C_1-C_{20} , tels que méthoxy, éthoxy, propoxy et butoxy.

30 Les radicaux alcoxy alkyles sont de préférence les radicaux alcoxy (C_1-C_{20}) alkyle (C_1-C_{20}), tels que méthoxyméthyle, éthoxyméthyle, méthoxyéthyle, éthoxyéthyle, etc.

35 Les radicaux cycloalkyles sont en général les radicaux cycloalkyles en C_4-C_8 , de préférence les radicaux cyclopentyle et cyclohexyle. Les radicaux cycloalkyles peuvent être des radicaux cycloalkyles substitués, en

particulier par des groupes alkyles, alcoxy, acide carboxylique, hydroxyle, amine et cétone.

Les radicaux alcényles sont de préférence des radicaux en C₁-C₂₀, tels que éthylène, propylène, butylène, pentylène, méthyl-2-propylène et 5 décylène.

Les radicaux contenant un ou plusieurs atomes de silicium sont de préférence des radicaux polydiméthylsiloxane, polydiphenylsiloxane, polydiméthylphénylsiloxane, stéraoxydiméthicone.

Les radicaux hétérocycliques sont en général des radicaux 10 comprenant un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N et S, de préférence O ou N, éventuellement substitués par un ou plusieurs groupes alkyles, alcoxy, acide carboxylique, hydroxyle, amine ou cétone.

Parmi les radicaux hétérocycliques préférés, on peut citer les groupes furyle, pyrannyle, pyrrolyle, imidazolyle, pyrazolyle, pyridyle, thiényle.

15 De préférence encore, les groupes hétérocycliques sont des groupes condensés tels que des groupes benzofurannyle, chroményle, xanthényle, indolyle, isoindolyle, quinolyle, isoquinolyle, chromannyle, isochromannyle, indolinyle, isoindolinyle, coumarinyle, isocoumarinyle, ces groupes pouvant être substitués, en particulier par un ou plusieurs 20 groupes OH.

Les précurseurs de colorant préférés sont :

- les flavanols comme la catéchine et le gallate d'épichatéchine,
- les flavonols comme la quercétine,
- les anthocyanidines comme la péonidine,
- les anthocyanines, par exemple l'oenine,
- les hydroxybenzoates, par exemple l'acide gallique,
- les flavones comme la lutéoline,
- les iridoïdes comme l'oleeuropéine,

ces produits pouvant être osylés (par exemple glucosylés) et /ou sous forme 25 d'oligomères (procyanidines) ;

- les hydroxystilbènes, par exemple le tétrahydroxy-3,3',4,5'-stilbène, éventuellement osylés (par exemple glucosylés) ;
- la 3,4-dihydroxyphénylalanine et ses dérivés ;
- la 2,3-dihydroxyphenylalanine et ses dérivés ;
- la 4,5-dihydroxyphenylalanine et ses dérivés ;

- le 4,5-dihydroxyindole et ses dérivés ;
- le 5,6-dihydroxyindole et ses dérivés ;
- le 6,7-dihydroxyindole et ses dérivés ;
- le 2,3-dihydroxyindole et ses dérivés ;
- 5 - les dihydroxycinnamates tels que l'acide caféïque et l'acide chlorogénique ;
- les hydroxycoumarines ;
- les hydroxyisocoumarines ;
- les hydroxycoumarones ;
- 10 - les hydroxyisocoumarones ;
- les hydroxychalcones ;
- les hydroxychromones ;
- les anthocyanes ;
- les quinones ;
- 15 - les hydroxyxanthones ; et
- les mélanges de ceux-ci.

Lorsque les précurseurs de colorant présentent des formes D et L, les deux formes peuvent être utilisées dans les compositions selon l'invention.

20 En faisant varier la nature des différents précurseurs de colorant et leurs proportions dans la composition, on peut faire varier la couleur de la composition de coloration finale. On obtient ainsi une palette de couleurs.

Par exemple, avec un ratio 1/10 d'acide chlorogénique et de catéchine, on obtient une coloration marron claire et avec un ratio 1/1 une 25 coloration acajou.

Les polymères formés en particulier avec la catéchine, l'acide gallique et leurs dérivés (tannins) ont des propriétés antimicrobiennes par emprisonnement des microorganismes lors de la polymérisation. Ces tannins ont également des propriétés astringentes intéressantes pour la 30 peau.

Les précurseurs de colorants peuvent être des extraits de plantes, fruits, agrumes, légumes et des mélanges de ces extraits, qui contiennent de nombreux polyphénols tels que définis précédemment.

Parmi les extraits de plantes, on peut citer les extraits de rose et de 35 thé.

Parmi les extraits de fruits, on peut citer les extraits de pomme, de raisin (en particulier de pépins de raisin) et de banane.

Parmi les extraits de légumes, on peut citer l'extrait de pomme de terre.

5 On peut également utiliser des mélanges d'extraits de plantes et/ou de fruits tels que des mélanges d'extraits de pomme et de thé et des mélanges d'extraits de raisin et de pomme.

Suivant les parties de fruits utilisés, par exemple pulpe ou pépins de raisin, la coloration obtenue est différente.

10 La quantité de précurseur de colorant dans la composition finale doit être suffisante pour obtenir une coloration visible. Cette quantité peut varier dans de larges mesures en fonction de la nature du précurseur et de l'intensité voulue pour la coloration.

15 En général, on obtiendra une coloration convenable lorsque la quantité de précurseur de colorant est telle que la teneur en précurseur de colorant dans la composition de coloration finale est d'au moins 10 micromoles par millilitre de composition finale.

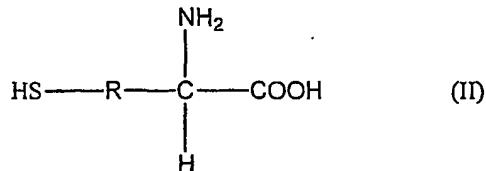
20 Dans un mode de réalisation particulier, les compositions selon l'invention contiennent également une quantité efficace d'au moins un acide aminé comportant au moins un groupe thiol.

Dans ce mode de réalisation, les précurseurs de colorants d'oxydation préférés selon l'invention sont les dihydroxyphénylalanines et leurs dérivés et les dihydroxyindoles et leurs dérivés.

25 L'acide aminé comporte au moins un groupe thiol (SH) et de préférence un seul groupe thiol, cet acide aminé pouvant être sous la forme d'un chlorhydrate.

Les acides aminés préférés selon l'invention sont les acides aminés qui contiennent une fonction amine en position α par rapport à une fonction acide carboxylique.

30 Les acides aminés préférés peuvent être représentés par la formule



dans laquelle -R est un radical hydrocarboné divalent, linéaire ou ramifié, par exemple en C₁-C₁₀, de préférence en C₁-C₆, tel qu'un radical méthylène, éthylène, butylène, éthylidène, propylidène, un radical cyclique saturé divalent, éventuellement substitué, par exemple en C₄-C₈, un groupe 5 aromatique divalent, éventuellement substitué, tel qu'un radical phényle, tolylène, xylylène.

Parmi les acides aminés préférés pour les compositions de l'invention, on peut citer la cystéine et ses dérivés, en particulier la L-cystéine et le chlorhydrate de L-cystéine, et le glutathione et ses dérivés.

10 Les proportions relatives d'acide aminé et de précurseur de colorant d'oxydation dans les compositions de l'invention peuvent varier dans de larges mesures en fonction de la coloration voulue. Généralement, le rapport molaire acide aminé/précureur de colorant variera de 0,001 à 50, de préférence de 0,01 à 5, et mieux de 0,05 à 2,5.

15 En général, la teneur en acide aminé à groupe thiol dans la composition finale est d'au moins 0,01 micromole par millilitre, de préférence au moins 0,1 micromole/ml.

Bien évidemment, les doses des constituants des compositions de l'invention sont non toxiques et compatibles avec la cosmétique.

20 En faisant varier la nature des précurseurs de colorant et des acides aminés de la composition et la proportion relative d'acide aminé et de précurseur de colorant, on peut obtenir toute une palette de teintes et en particulier des teintes proches de celles du bronzage naturel.

Ainsi, l'association de la cystéine et de dihydroxyindole permet 25 d'obtenir une nuance marron, plus proche de celle d'un bronzage naturel que l'emploi du seul dihydroxyindole qui conduit à une couleur uniquement noire.

Cette association permet d'avoir une coloration naturelle de la peau et du cheveu qui est un mélange d'eumélanine et de phéomélanine en 30 proportions variables.

Les compositions de ce mode particulier de l'invention peuvent également conduire à des films colorés qui présentent une certaine transparence. Cette caractéristique, alliée au fait que ces compositions permettent d'obtenir une teinte proche du bronzage naturel, rend ces 35 compositions particulièrement intéressantes pour l'application au bronzage

de la peau, permettant de combiner bronzage artificiel et bronzage naturel tout en obtenant une teinte homogène.

Le milieu physiologiquement acceptable est un milieu solide ou liquide ne nuisant pas à la propriété de coloration des précurseurs ni à l'effet catalytique du système catalytique.

Le milieu physiologiquement acceptable est de préférence un milieu solubilisant du précurseur de colorant et à propriété bactériostatique.

Parmi les solvants des précurseurs convenant pour la formulation des compositions selon l'invention, on peut citer l'eau déminéralisée, les alcools, les solvants polaires et leurs mélanges.

Les alcools sont de préférence des alcanols inférieurs (C_1-C_6) tels que l'éthanol et l'isopropanol et les alcanediols tels que l'éthylèneglycol, le propylène glycol et le pentane diol.

Parmi les solvants polaires, on peut citer les éthers, les esters (en particulier les acétates), le diméthylsulfoxyde (DMSO), la N-méthylpyrrolidone (NMP), les cétones (en particulier l'acétone) et leurs mélanges.

Le milieu physiologiquement acceptable comprend de l'eau déminéralisée de préférence ayant une conductivité à température (25°C) inférieure ou égale à $25 \text{ m}\Omega$, par exemple l'eau fabriquée et/ou distribuée par la société Millipore sous la dénomination milli Q, ou un mélange eau/alcool, en particulier eau/éthanol.

La quantité d'alcool dans le mélange eau/alcool peut représenter jusqu'à 80% en poids du mélange eau/alcool, de préférence 1 à 50% en poids et mieux 5 à 20% en poids.

Le milieu physiologiquement acceptable peut être un milieu solide tel qu'un excipient pour la formulation de galets et comprimés, en particulier effervescents.

Les compositions selon l'invention peuvent également comprendre tout adjuvant classique, en proportion usuelle, qui ne nuit pas aux propriétés recherchées, en particulier à l'effet colorant des compositions.

Les compositions de l'invention peuvent par exemple comporter des filtres solaires et de protection contre les UV, tels que les filtres organiques comme le benzophénone, le benzylidène, les dérivés de triazine, les dérivés de l'hydroxyphényl benzotriazole, les dérivés de l'acide cinnamique, les

dérivés d'oxybenzone, l'octocrylène, les dérivés de benzildène-camphre et les filtres minéraux tels que ZnO, TiO₂.

Lorsque les compositions selon l'invention comportent des pigments et des colorants classiques, elles peuvent être utilisées pour 5 obtenir des produits tels que des fonds de teint dont l'action colorante apportée à la peau par les pigments et/ou colorants est prolongée dans le temps. En effet, par suite du frottement notamment des joues et du cou, un fond de teint classique et par suite son effet colorant tend à disparaître. L'utilisation d'une composition selon l'invention dans une formulation de 10 fond de teint permettrait donc de pallier cet effet.

De préférence, les compositions selon l'invention sont exemptes d'agents de chélation des sels de Mn(II) et/ou Zn(II) utilisés, car ces agents tendent à inhiber l'oxydation des précurseurs de colorant.

Pour révéler la coloration des compositions suivant l'invention, il 15 suffit de mettre la composition contenant au moins un précurseur de colorant et une quantité efficace du système catalytique selon l'invention, en présence d'un milieu oxydant tel qu'un milieu contenant de l'oxygène (par exemple l'oxygène de l'air).

Les compositions selon l'invention sont utiles pour la coloration de 20 la peau et/ou des fibres kératiniques tels que les cheveux, les cils, les sourcils et les poils. Elles peuvent également être utilisées pour la coloration d'aliments.

Pour la coloration de la peau et des fibres kératiniques, différents 25 procédés d'application des compositions selon l'invention peuvent être utilisés.

Selon un premier procédé, on applique sur la peau ou les fibres kératiniques, en présence d'oxygène par exemple l'oxygène de l'air, une composition comprenant tous les ingrédients de la composition, c'est-à-dire à la fois le ou les précurseurs de colorant et le système catalytique. La 30 coloration est alors révélée directement sur la peau ou les fibres kératiniques. On peut en variante révéler la coloration de la composition avant son application sur la peau ou les fibres kératiniques et appliquer la composition colorée sur la peau ou les fibres kératiniques.

Selon un second procédé, on peut en premier lieu appliquer sur la 35 peau ou les fibres kératiniques un film d'une composition de base d'un ou

plusieurs précurseurs de colorant dans un milieu physiologiquement acceptable, puis sur le film de composition de base, un film du système catalytique dans un milieu physiologiquement acceptable, qui en présence d'oxygène, révélera la coloration de la composition de base.

5 On peut bien évidemment inverser l'ordre d'application des films.

L'application des films peut se faire par tout moyen connu, en particulier par pulvérisation.

Une fois la composition selon l'invention appliquée sur la peau et/ou les fibres kératiniques, on peut appliquer une solution d'un ou 10 plusieurs orthodiphénols, de préférence différents de ceux de la composition appliquée, et, dans la mesure où le système catalytique initialement présent n'a pas été totalement consommé, l'apport de cet (ou ces) orthodiphénol(s) supplémentaire(s) augmentera la rémanence de la coloration et/ou selon le (ou les) orthodiphénol(s) utilisé(s) augmentera 15 l'intensité.

Les compositions de l'invention peuvent, en fonction du choix des précurseurs de colorant, constituer des compositions de bronzage artificiel qui, lorsqu'on y a incorporé des filtres solaires, confèrent à la peau un aspect artificiellement bronzé, tout en permettant une exposition sans 20 risque au soleil ou aux UV pour un bronzage naturel.

Les compositions de l'invention peuvent également permettre de masquer des défauts de pigmentation tels que le vitiligo, le masque de grossesse, ainsi que des imperfections de la peau comme les taches de vieillissement et la couperose.

25 La coloration de la composition peut être déterminée par le choix des précurseurs de colorant et/ou de l'acide aminé à groupe thiol en fonction du défaut à masquer.

Les compositions de l'invention présentent l'avantage de ne pas nécessiter l'emploi de peroxyde d'hydrogène.

30 Les compositions selon l'invention peuvent se présenter et être conditionnées sous différentes formes.

Selon une première réalisation, les compositions selon l'invention peuvent être conditionnées sous forme d'aérosol à un seul compartiment dans lequel se trouvent la composition renfermant le ou les précurseurs de 35 colorant, éventuellement le ou les acides aminés, et le système catalytique,

et un gaz propulseur inerte classique tel que de l'azote, un hydrocarbure saturé comme l'isopropane ou un hydrocarbure fluoré, par exemple un Fréon®.

Dans une seconde réalisation, la composition selon l'invention peut être conditionnée sous forme d'un kit comportant deux conteneurs distincts, l'un pour la composition de base contenant le ou les précurseurs de colorant et éventuellement le ou les acides aminés, l'autre pour le système catalytique, la composition de base et le système catalytique étant mélangés ou appliqués successivement au moment de l'emploi.

Dans une troisième réalisation, la composition peut être contenue dans un système à pompe à un seul compartiment, sans reprise d'air, ou dans un système à pompe à deux compartiments, la composition de base étant dans un compartiment et le système catalytique dans l'autre.

Dans une quatrième réalisation, la composition selon l'invention peut se présenter sous forme de galets, en particulier pour le bain. Chaque galet peut comporter, mélangé à un excipient, le ou les précurseurs de coloration, éventuellement le ou les acides aminés, et le système catalytique, l'excipient empêchant la réaction en présence d'oxygène ou le ou les précurseurs de colorant et éventuellement le ou les acides aminés et le système catalytique sont contenus dans des galets distincts.

En délitant soit le galet unique soit un galet de chacun des constituants dans de l'eau, par exemple l'eau d'un bain, on réalise la composition colorante selon l'invention.

Les galets, comme cela est classique, peuvent être des galets effervescents.

L'excipient utilisé peut être tout excipient classique tel qu'un mélange de talc, de stéarate (en particulier de magnésium), d'acide citrique et/ou tartrique, et d'hydrogénocarbonate alcalin et / ou alcalino terreaux.

La quantité d'acide citrique et/ou tartrique présente doit être telle qu'il n'y ait pas une neutralisation de l'hydrogénocarbonate résultant en un manque d'hydrogénocarbonate libre par rapport au Mn(II) et/ou Zn(II).

D'autre part, comme l'eau, en particulier l'eau du robinet et certaines eaux de source ou minérales, contiennent généralement du manganèse (II), il est parfois suffisant de mettre dans l'eau le seul galet contenant de l'hydrogénocarbonate et le ou les précurseurs de coloration,

la teneur en Mn(II) du système catalytique étant alors fournie par le Mn(II) présent dans l'eau.

De même, certains extraits végétaux (par exemple des extraits de feuilles de thé) peuvent contenir des quantités importantes de manganèse (II). En fonction de ces teneurs, un ajustement des concentrations du système catalytique est effectué de manière à avoir un résultat satisfaisant.

Bien évidemment, on peut faire varier l'intensité de la coloration en délitant plusieurs galets dans l'eau.

D'autre part, la vitesse de coloration peut être accélérée en ajoutant à la composition un composé ou une formulation de composés engendrant de l'oxygène, par exemple par contact avec de l'eau. Ainsi, on peut incorporer un tel composé ou formulation, par exemple du peroxyde de sodium, dans un galet.

Les exemples suivants illustrent la présente invention. Dans les exemples, sauf indication contraire, tous les pourcentages et parties sont exprimés en poids.

EXAMPLE 1

On a préparé plusieurs formulations de composition de coloration en faisant varier le rapport molaire $[MnCl_2] / [NaHCO_3]$ du système catalytique. Les formulations sont données dans le tableau I ci-dessous :

TABLEAU I

Formu- lation N°	Précureur de coloration		Milieu physiologiquement acceptable	Système catalytique		
	Nature	Concentration (mM/l)		Ratio MnCl ₂ NaHCO ₃	Concentration MnCl ₂ (mM/l)	Concentration NaHCO ₃ (mM/l)
1	Catéchine	1	Solution saline avec Tampon phosphate De Dulbecco (PBS) soit en g/l : KH ₂ PO ₄ : 0,2 MnCl ₂ : 0,2 NaCl : 8,0 et Na ₂ HPO ₄ : 1,15 et 10 % en poids d'éthanol	10 ⁻³	10 ⁻²	10
2	Catéchine	1		2,5.10 ⁻³	2,5.10 ⁻²	10
3	Catéchine	1		5.10 ⁻³	5.10 ⁻²	10
4	Catéchine	1		10 ⁻²	10 ⁻¹	10
5	L-DOPA	1		10 ⁻³	10 ⁻²	10
6	L-DOPA	1		2,5.10 ⁻³	2,5.10 ⁻²	10
7	L-DOPA	1		5.10 ⁻³	5.10 ⁻²	10
8	L-DOPA	1		10 ⁻²	10 ⁻¹	10

5

On a mesuré les vitesses maximales (Vmax) de coloration à l'air des formulations ci-dessus. La vitesse maximale est l'augmentation de la millidensité optique (mDo) par minute sur la zone de la cinétique dans laquelle cette vitesse est maximum. Une mesure est réalisée toutes les minutes et la détermination de Vmax s'effectue sur 8 points pendant les 40 premières minutes. Les lectures en densité optique ont été effectuées à 475 nm avec un lecteur de densité optique Labsystem iEMS.

Les résultats sont donnés dans le Tableau II ci-dessous :

TABLEAU II

Formulation N°	Vmax
1	135
2	155,8
3	177,8
4	158
5	38,3
6	48,8
7	61
8	55,8

EXEMPLE 2

5

On a préparé plusieurs échantillons de 500 µl de formulations de composition de coloration selon l'invention contenant un acide aminé à groupe thiol ainsi qu'un échantillon de 500 µl d'une formulation comparative ne contenant pas d'acide aminé à groupe SH.

10 Les formulations sont données dans le tableau III ci-dessous.

TABLEAU III

	FORMULATIONS					
	Comparative A	9	10	11	12	13
L-DOPA	5 mM/l	5 mM/l	5 mM/l	5 mM/l	5 mM/l	5 mM/l
L-Cystéine	-	200 µM/l	1 mM/l	2 mM/l	5 mM/l	10 mM/l
Système catalytique	0,5 mM/l	0,5 mM/l	0,5	0,5 mM/l	0,5 mM/l	0,5 mM/l
MnCl ₂	0,5 M/l	0,5 M/l	mM/l	0,5 M/l	0,5 M/l	0,5 M/l
NaHCO ₃	10 µl	10 µl	0,5 M/l	10 µl	10 µl	10 µl
EtOH			10 µl			
Eau qsp	500 µl	500 µl	500 µl	500 µl	500 µl	500 µl

15 La L-DOPA et la L-Cystéine sont introduites dans les formulations sous forme de solutions dans l'éthanol (100 mM/l).

Le système catalytique est introduit sous forme de solution aqueuse (250 µl).

On a déterminé les spectres d'absorption des formulations ci-dessus au moyen d'un spectromètre lambda 2 de Perkin-Elmer.

5 Les spectres d'absorption sont représentés à la figure 1. On voit que l'addition de L-cystéine dans les formulations décale le spectre d'absorption vers la couleur jaune orangée.

EXEMPLE 3

10 Cet exemple montre l'influence d'un extrait de thé fortement dosé en polyphénols sur la rémanence des produits issus du mélange réactionnel (L-Dopa+L cystéine+ MnCl₂ + ZnCl₂ + Bicarbonate de sodium + H₂O = composition A).

Pour ce faire on utilise un véhicule (V) qui est un mélange de solvants (éthanol/isopropanol/propylène glycol/urée) (32.3/32.3/32.4/3).

15 Préparation de la composition 5A :

On prépare séparément une première solution comprenant :

L-Dopa	200mg
L Cystéine	350mg
MnCl ₂	200mg
ZnCl ₂	130mg
H ₂ O	qs25 ml

et une deuxième solution

Bicarbonate de sodium	2.1g
H ₂ O	qs25 ml

25 On verse la première solution dans la deuxième solution pour obtenir la composition A.

On ajoute alors au mélange 500mg de peroxyde de sodium.

On laisse à l'air 24H(A_{24H}) sous agitation puis on conditionne sous argon.

30 Préparation de l'extrait de thé

On mélange :

Green tea 95 1g

Ethanol qsp 10ml

Essai in vivo :

On réalise plusieurs préparations avec les actifs cités ci-dessus. Le détail des préparations réalisées est indiqué dans le tableau IV ci-après.

La composition A, le véhicule et l'extrait de thé sont mélangés de façon extemporanée avant application sur la peau.

Les quantités présentes dans la préparation extemporanée sont les suivantes :

- Composition A : 1ml
- Véhicule : 1.5mL
- 10 - Extrait de thé alcoolique : 100 μ l

Quand l'extrait de thé n'est pas présent, il est remplacé par le véhicule.

Le site d'application choisi est l'avant-bras. Des carrés de 2.5*2.5 cm² sont dessinés sur la peau. Les mesures colorimétriques ont été effectuées à l'aide d'un spectrocolorimètre Minolta CR-508d.

Les résultats sont exprimés dans le système (L*, a*, b*) dans lequel L* représente la luminance, a* représente l'axe rouge-vert (-a* = vert, +a* = rouge) et b* représente l'axe jaune-bleu (-b* = bleu, +b* = jaune). Ainsi, a* et b* expriment la nuance de la peau.

20 Le DE exprime les différences de couleur avant et après application des compositions, soit avant bain, soit après bain.

Les mesures colorimétriques sont faites selon la séquence suivante :

- T= 0 mesure de la peau non colorée
- T= 5 minutes, application des compositions à 4mg/cm²
- 25 - T=3 heures, lecture des peaux colorés (le temps de 3 H a été choisi de manière arbitraire dans cette expérience préliminaire)
- T=3 heures et cinq minutes, réalisation d'un bain de 1 minute dans de l'eau à 28°C
- T= 3 heures et quinze minutes, séchage à l'air et mesure de la couleur des peaux colorées

TABLEAU IV

Composition	quantité appliquée e	Avant bain			Après bain			% perte du ΔE entre avant et après bain
		L*	a*	B*	DE av bain◆	L*	a*	
V	A 24H Thé 4mg/cm ²	57,99	11,88	20,24	9,29	59,12	10,33	15,32 4,61 50,4
V	A 24H 4mg/cm ²	61,45	8,96	18,79	6,65	62,12	8,47	13,96 2,13 68,0

V : véhicule

A : produits issus du mélange réactionnel (L-Dopa+L cystéine+ MnCl₂ + ZnCl₂ + Bicarbonate de sodium + H₂O)

Thé : extrait de thé (green tea 95)

◆ Le DE exprime les différences de couleur avant et après application des produits, avant bain

◆◆ Le DE exprime les différences de couleur avant et après application des produits, après bain

- L'ajout de thé à la préparation A_{24H} permet d'obtenir une couleur plus intense et légèrement plus rouge.
- La préparation A_{24H} seule a un % de perte de la couleur assez important (% perte du DE de l'ordre de 68%)
- L'ajout de thé à la préparation A_{24H} permet d'obtenir une diminution de la perte de la couleur (on passe de 68% de perte du DE à 50.4%).

10 L'ajout de thé permet d'augmenter la rémanence de la couleur des produits issus du mélange réactionnel (L-Dopa+L cystéine+ MnCl₂ + ZnCl₂ + Bicarbonate de sodium + H₂O).

15 Les compositions de coloration selon l'invention présentent de nombreux avantages dans le domaine de la coloration de la peau et du cheveu. Par exemple, la tenue sur la peau est renforcée par le fait de réaliser la réaction "in situ". La coloration peut être réalisée avec des extraits naturels contenant des polyphénols et avoir une coloration proche du henné sans l'inconvénient de la présence de naphtoquinones dans ces colorations. Un autre avantage est d'avoir des réactions comme certaines enzymes sans les problèmes liés à leurs utilisations dans le domaine 20 cosmétique et dermatologique.

25 Pour le domaine plus biologique la vectorisation de tels actifs est plus facile en raison de la taille et le risque toxicologique nettement moindre que l'usage de protéines. La demi-vie d'un tel mélange est probablement supérieure à une protéine qui subirait sans immobilisation préalable une dégradation rapide par les protéases des tissus.

30 L'usage d'une composition bronzante pour le bain présente l'intérêt d'éviter au consommateur de s'exposer longuement aux UV pour avoir un résultat (l'association avec une formulation hautement filtrante est donc possible et assure une sécurité plus efficace vis-à-vis des UV).

35 L'utilisation de l'hydrogénocarbonate de sodium ne semble pas présenter de risques toxicologiques (utilisation autorisée en cosmétique) et la quantité de manganèse est extrêmement faible. Par exemple, pour un bain avec un extrait de thé vert (100g), 20 g d'hydrogénocarbonate de sodium et 100mg de chlorure de manganèse, soit un rapport [Mn(II)]/[HCO₃] de l'ordre de 1/500, suffisent pour avoir un

développement de couleur dans un bain de 100 litres. Certains extraits naturels (par exemple de thé) contiennent du Mn(II) et, dans ce cas, il suffira d'adapter la posologie de la formulation en fonction de la teneur en Mn(II) de l'extrait naturel.

REVENDICATIONS

1. Composition pour la coloration de la peau et/ou des fibres kératiniques, caractérisée en ce qu'elle comprend, dans un milieu physiologiquement acceptable, une quantité efficace d'au moins un précurseur de colorant choisi parmi les composés comportant au moins un cycle aromatique ayant au moins deux groupes hydroxyles portés par deux atomes de carbone consécutifs du cycle aromatique, facultativement une quantité efficace d'au moins un acide aminé comportant au moins un groupe thiol, et une quantité efficace d'un système catalytique comprenant un premier constituant choisi parmi les sels et oxydes de Mn(II) et/ou de Zn(II) et leurs mélanges et un second constituant choisi parmi les hydrogénocarbonates alcalin, les hydrogénocarbonates alcalino-terreux et leurs mélanges, les proportions du premier et du second constituant étant telles que :

$$\frac{[Mn(II)]}{[HCO_3]} \leq 1 \text{ avec } [Mn(II)] \neq 0$$

$$\frac{[Zn(II)]}{[HCO_3]} \leq 1 \text{ avec } [Zn(II)] \neq 0$$

$$20 \quad \frac{[Mn(II) + Zn(II)]}{[HCO_3]} \leq 1 \text{ avec } [Mn(II)] \text{ et } [Zn(II)] \neq 0$$

où [Mn(II)], [Zn(II)] et [HCO₃] représentent respectivement les concentrations molaires en Mn(II), Zn(II) et HCO₃ dans la composition.

25 2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que le rapport $\frac{[Mn(II)]}{[HCO_3]}$ varie de 10⁻⁵ à 10⁻¹, de préférence de 10⁻³ à 10⁻² et mieux est de l'ordre de 5.10⁻³.

30 3. Composition selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que le rapport $\frac{[Zn(II)]}{[HCO_3]}$ varie de 10⁻⁴ à < 1, de préférence de 10⁻³ à < 1, et mieux est de l'ordre de 5.10⁻¹.

4. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le rapport $\frac{[Mn(II) + Zn(II)]}{[HCO_3]}$ varie de 10^{-5} à 10^{-1} , de préférence 10^{-3} à 10^{-2} .

5. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que les sels de Mn(II) et de Zn(II) sont choisis parmi les chlorure, fluorure, iodure, sulfate, phosphate, nitrate, perchlorate, les sels d'acides carboxyliques et leurs mélanges.

6. Composition selon la revendication 5, caractérisée en ce que le sel de Mn(II) et/ou de Zn(II) est le chlorure.

10 7. Composition selon la revendication 6, caractérisée en ce que les sels d'acides carboxyliques sont des sels d'acides carboxyliques hydroxylés.

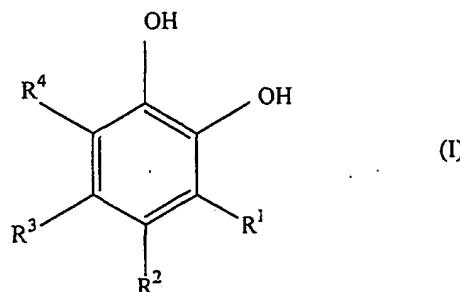
8. Composition selon la revendication 7, caractérisée en ce que le sel d'acide carboxylique hydroxylé est le gluconate.

15 9. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que l'hydrogénocarbonate est choisi parmi l'hydrogénocarbonate de sodium, l'hydrogénocarbonate de potassium, l'hydrogénocarbonate de magnésium, l'hydrogénocarbonate de calcium et leurs mélanges.

20 10. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le cycle aromatique comportant au moins deux groupes hydroxyle sur deux atomes de carbone consécutifs du précurseur de colorant est un cycle benzénique ou un cycle aromatique condensé.

25 11. Composition selon la revendication 10, caractérisée en ce que le précurseur de colorant est un composé de formule :

30



5 dans laquelle les substituts R¹ à R⁴, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un halogène, un radical hydroxyle, carboxyle, carboxylate d'alkyle, amino éventuellement substitué, alkyle linéaire ou ramifié éventuellement substitué, alcényle linéaire ou ramifié éventuellement substitué, cycloalkyle éventuellement substitué, alcoxy, alcooxyalkyle, alcoxyaryle, le groupe aryle pouvait être éventuellement substitué, aryle, aryle substitué, un radical hétérocyclique éventuellement substitué, un radical contenant éventuellement un ou plusieurs atomes de silicium, ou deux des substituants R¹ à R⁴ peuvent former conjointement un cycle saturé ou insaturé contenant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes et éventuellement condensé avec un ou plusieurs cycles saturés ou insaturés contenant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes.

10 12. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisée en ce que le précurseur de colorant est choisi parmi les flavanols, les flavonols, les anthocyaninidines, les anthocyanines, les hydroxybenzoates, les flavones, les iridoïdes, ces composés pouvant être éventuellement osylés et/ou sous forme d'oligomères, les hydroxystilbènes éventuellement osylés, la 3,4-dihydroxyphénylalanine et ses dérivés, la 2,3-dihydroxyphénylalanine et ses dérivés, la 4,5-dihydroxyphénylalanine et ses dérivés, le 4,5-dihydroxyindole et ses dérivés, le 5,6-dihydroxyindole et ses dérivés, le 6,7-dihydroxyindole et ses dérivés, le 2,3-dihydroxyindole et ses dérivés, les dihydroxycinnamates, les hydroxycoumarines, les 15 hydroxyisocoumarines, les hydroxycoumarones, les hydroxyisocoumarones, les hydroxychalcones, les hydroxychromones, les anthocyanes, les quinones, les hydroxyxantonates, et les mélanges de deux 20 ou plus des composés précédents.

13. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, 25 caractérisée en ce que le précurseur de colorant est choisi parmi les extraits de plantes, de fruits, d'agrumes, de légumes et leurs mélanges.

14. Composition selon la revendication 13, caractérisée en ce que le précurseur de colorant est choisi parmi les extraits de thé, de raisin, de pomme, de banane, de pomme de terre et leurs mélanges.

15. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le précurseur de colorant est présent en une quantité d'au moins 10 micromoles par millilitre de composition.

16. Composition selon l'une quelconque des revendications 5 précédentes, caractérisée en ce que le ou les acides aminés comprenant au moins un groupe thiol sont choisis parmi les acides aminés ayant une fonction amine en position α par rapport à une fonction acide carboxylique.

17. Composition selon la revendication 16, caractérisée en ce que le 10 ou les acides aminés sont choisis parmi la cystéine et ses dérivés et le glutathion et ses dérivés.

18. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le rapport molaire du (ou des) acide(s) aminé(s) à groupe SH au(x) précurseur(s) de colorant(s) varie de 0,001 à 15 50, de préférence de 0,01 à 5, et mieux de 0,05 à 2,5.

19. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le précurseur de colorant est une dihydroxyphénylalanine ou un dihydroxyindole et l'acide aminé, la cystéine ou le glutathion.

20. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le milieu physiologiquement acceptable est un milieu solubilisant du précurseur de colorant et de l'acide aminé, de préférence à propriété bactériostatique.

21. Composition selon l'une quelconque des revendications 25 précédentes, caractérisée en ce que le milieu physiologiquement acceptable comprend un solvant ou un mélange de solvants du précurseur de colorant et de l'acide aminé.

22. Composition selon la revendication 21, caractérisée en ce que le solvant est choisi parmi l'eau, les alcools, les éthers, le diméthylsulfoxyde, 30 la N-méthylpyrrolidone, les cétones et leurs mélanges.

23. Composition selon la revendication 22, caractérisée en ce que l'alcool est un alcanol ou un alcanediol.

24. Composition selon la revendication 22, caractérisée en ce que le solvant est un mélange eau/alcool.

25. Composition selon la revendication 24, caractérisée en ce que d'alcool représente jusqu'à 80% en poids du mélange, de préférence 1 à 50% en poids et mieux de 5 à 20% en poids.

26. Composition selon l'une quelconque des revendications 5 précédentes, caractérisée en ce qu'elle est exempte de tout agent de chélation du sel de Mn(II) et/ou Zn(II).

27. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle se présente sous la forme de deux composants séparés, un premier composant comprenant le système 10 catalytique dissous dans un milieu physiologiquement acceptable et un deuxième composant comprenant le précurseur de colorant et éventuellement l'acide aminé à groupe thiol dissous dans un milieu physiologiquement acceptable.

28. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 26, 15 caractérisée en ce qu'elle est conditionnée sous forme d'un aérosol ou d'un système à pompe sans reprise d'air.

29. Composition selon la revendication 27, caractérisée en ce qu'elle est conditionnée dans un système à pompe à deux compartiments distincts, chacun des composants étant contenu séparément dans un des 20 deux compartiments.

30. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 19, caractérisée en ce qu'elle est conditionnée sous forme d'un galet.

31. Composition selon la revendication 30, caractérisée en ce que le comprimé comprend un excipient contenant de l'acide citrique et /ou 25 tartrique en quantité sous stoechiométrique par rapport à l'hydrogénocarbonate alcalin et/ou alcalino terreux.

32. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 19, caractérisée en ce qu'elle est conditionnée sous forme de deux galets, un premier galet comprenant le système catalytique et un excipient et un 30 second galet comprenant le précurseur de colorant, l'acide aminé à groupe thiol éventuel, et un excipient.

33. Composition selon l'une quelconque des revendications 30 à 32, caractérisée en ce que le ou les galets sont des galets effervescents.

34. Procédé pour révéler la coloration d'une composition de base 35 peu ou pas colorée comprenant dans un milieu physiologiquement

acceptable, au moins un précurseur de colorant choisi parmi les composés comportant au moins un cycle aromatique ayant au moins deux groupes hydroxyles portés par deux atomes de carbone consécutifs du cycle aromatique, éventuellement au moins un acide aminé comportant au moins 5 un groupe thiol, caractérisé en ce qu'il consiste à ajouter à la composition de base, en présence d'oxygène, une quantité efficace d'un système catalytique comprenant un premier constituant choisi parmi les sels et oxydes de Mn(II) et/ou de Zn(II) et leurs mélanges et un second constituant choisi parmi les hydrogénocarbonates alcalins, les hydrogénocarbonates 10 alcalino-terreux et leurs mélanges, les proportions du premier et du second constituant étant telles que :

$$\frac{[Mn(II)]}{[HCO_3]} \leq 1 \text{ avec } [Mn(II)] \neq 0$$

$$15 \quad \frac{[Zn(II)]}{[HCO_3]} \leq 1 \text{ avec } [Zn(II)] \neq 0$$

$$\frac{[Mn(II) + Zn(II)]}{[HCO_3]} \leq 1 \text{ avec } [Mn(II)] \text{ et } [Zn(II)] \neq 0$$

où [Mn(II)], [Zn(II)] et [HCO₃] représentent respectivement les 20 concentrations molaires en Mn(II), Zn(II) et HCO₃ dans la composition et à mettre la composition de base additionnée du système catalytique en présence d'un milieu contenant de l'oxygène.

35. Procédé selon la revendication 34, caractérisé en ce que le rapport $\frac{[Mn(II)]}{[HCO_3]}$ varie de 10^{-5} à 10^{-1} , de préférence de 10^{-3} à 10^{-2} et mieux 25 est de l'ordre de 5.10^{-3} .

36. Procédé selon la revendication 34, caractérisé en ce que le rapport $\frac{[Zn(II)]}{[HCO_3]}$ varie de 10^{-4} à < 1 , de préférence de 10^{-3} à < 1 , et mieux est de l'ordre de 5.10^{-1} .

37. Procédé selon la revendication 34, caractérisé en ce que le rapport $\frac{[Mn(II) + Zn(II)]}{[HCO_3]}$ varie de 10^{-5} à 10^{-1} , de préférence 10^{-3} à 10^{-2} . 30

38. Procédé selon l'une quelconque des revendications 34 à 37, caractérisé en ce que le sel de Mn(II) et/ou le sel de Zn(II) sont choisis parmi les chlorure, fluorure, iodure, sulfate, acétate, phosphate, les sels d'acides carboxyliques et leurs mélanges.

5 39. Procédé selon l'une quelconque des revendications 34 à 38, caractérisé en ce que le sel de Mn(II) et/ou de Zn(II) est le chlorure.

40. Procédé selon la revendication 38, caractérisé en ce que les sels d'acides carboxyliques sont des sels d'acides carboxyliques hydroxylés.

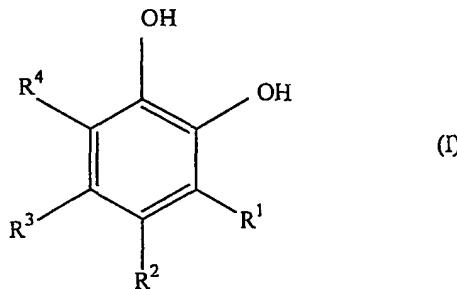
10 41. Procédé selon la revendication 40, caractérisé en ce que le sel d'acide carboxylique hydroxylé est le gluconate.

15 42. Procédé selon l'une quelconque des revendications 34 à 41, caractérisé en ce que l'hydrogénocarbonate est choisi parmi l'hydrogénocarbonate de sodium, l'hydrogénocarbonate de potassium, l'hydrogénocarbonate de magnésium, l'hydrogénocarbonate de calcium et leurs mélanges.

43. Procédé selon l'une quelconque des revendications 34 à 42, caractérisé en ce que le cycle aromatique comportant au moins deux groupes hydroxyle sur deux atomes de carbone consécutifs du précurseur de colorant est un cycle benzénique ou un cycle aromatique condensé.

20 44. Procédé selon l'une quelconque des revendications 34 à 43, caractérisé en ce que le précurseur de colorant est un composé de formule :

25



30 dans laquelle les substituants R¹ à R⁴, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un halogène, un radical hydroxyle, carboxyle, carboxylate d'alkyle, amino éventuellement substitué, alkyle linéaire ou ramifié éventuellement substitué, alcényle linéaire ou ramifié éventuellement substitué, cycloalkyle éventuellement substitué, alcoxy, 35 alcooxyalkyle, alcooxyaryle, le groupe aryle pouvait être éventuellement

substitué, aryle, aryle substitué, un radical hétérocyclique éventuellement substitué, un radical contenant éventuellement un ou plusieurs atomes de silicium, ou deux des substituants R¹ à R⁴ peuvent former conjointement un cycle saturé ou insaturé contenant éventuellement un ou plusieurs 5 hétéroatomes et éventuellement condensé avec un ou plusieurs cycles saturés ou insaturés contenant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes.

45. Procédé selon l'une quelconque des revendications 34 à 43, caractérisé en ce que le précurseur de colorant est choisi parmi les 10 flavanols, les flavonols, les anthocyanidines, les anthocyanines, les hydroxybenzoates, les flavones, les iridoïdes, ces composés pouvant être éventuellement osylés et/ou sous forme d'oligomères, les hydroxystilbènes éventuellement osylés, la 3,4-dihydroxyphénylalanine et ses dérivés, la 2,3-dihydroxyphénylalanine et ses dérivés, la 4,5-dihydroxyphénylalanine et 15 ses dérivés, le 4,5-dihydroxyindole et ses dérivés, le 5,6-dihydroxyindole et ses dérivés, le 6,7-dihydroxyindole et ses dérivés, le 2,3-dihydroxyindole et ses dérivés, les dihydroxycinnamates, les hydroxycoumarines, les hydroxyisocoumarines, les hydroxycoumarones, les hydroxyisocoumarones, les hydroxychalcones, les hydroxychromones, les 20 anthocyanes, les quinones, les hydroxyxanthones, et les mélanges de deux ou plus des composés précédents.

46. Procédé selon l'une quelconque des revendications 34 à 43, caractérisé en ce que le précurseur de colorant est choisi parmi les extraits de plantes, de fruits, d'agrumes, de légumes et leurs mélanges.

47. Procédé selon la revendication 46, caractérisé en ce que le précurseur de colorant est choisi parmi les extraits de thé, de raisin, de pomme, de banane, de pomme de terre et leurs mélanges.

48. Procédé selon l'une quelconque des revendications 34 à 47, caractérisé en ce que le précurseur de colorant est présent en une quantité 30 d'au moins 10 micromoles par millilitre de composition.

49. Procédé selon l'une quelconque des revendications 34 à 48, caractérisé en ce que le ou les acides aminés comprenant au moins un groupe thiol sont choisis parmi les acides aminés ayant une fonction amine en position α par rapport à une fonction acide carboxylique.

50. Procédé selon la revendication 49, caractérisé en ce que le ou les acides aminés sont choisis parmi la cystéine et ses dérivés et le glutathion et ses dérivés.

51. Procédé selon l'une quelconque des revendications 34 à 50, caractérisé en ce que le rapport molaire du (ou des) acide(s) aminé(s) à groupe SH au(x) précurseur(s) de colorant(s) varie de 0,01 à 5, de préférence de 0,05 à 2,5.

52. Procédé selon l'une quelconque des revendications 34 à 51, caractérisé en ce que le milieu physiologiquement acceptable est un milieu solubilisant du précurseur de colorant et/ou de l'acide aminé à groupe thiol, de préférence à propriété bactériostatique.

53. Procédé selon l'une quelconque des revendications 34 à 52, caractérisé en ce que le milieu physiologiquement acceptable comprend un solvant ou un mélange de solvants du précurseur de colorant et/ou de l'acide aminé à groupe thiol.

54. Procédé selon la revendication 53, caractérisé en ce que le solvant est choisi parmi l'eau déminéralisée, les alcools, les éthers, le diméthylsulfoxyde, la N-méthylpyrrolidone, les cétones et leurs mélanges.

55. Procédé selon la revendication 54, caractérisé en ce que l'alcool est un alcanol ou un alcanediol.

56. Procédé selon la revendication 55, caractérisé en ce que le solvant est un mélange eau déminéralisée/alcool.

57. Procédé selon la revendication 56, caractérisé en ce que le mélange d'alcool représente jusqu'à 80% en poids du mélange, de préférence 1 à 50% en poids et mieux de 5 à 20% en poids.

58. Procédé selon l'une quelconque des revendications 34 à 57, caractérisé en ce qu'elle est exempte de tout agent de chélation du sel de Mn(II) et/ou Zn(II).

59. Procédé d'obtention d'une composition colorante, caractérisé en ce qu'il consiste à ajouter à de l'eau un galet comprenant dans un excipient physiologiquement acceptable au moins un précurseur de colorant, tel que défini à la revendication 1, éventuellement au moins un acide aminé comportant au moins un groupe thiol, de l'hydrogénocarbonate alcalin ou alcalino-terreux et éventuellement au moins un sel ou oxyde de Mn(II)

et/ou de Zn(II) en quantités appropriées si l'eau ne contient pas de Mn(II) et / ou Zn(II) dans les proportions requises, de sorte que .

$$\frac{[Mn(II)] \text{ et/ou } [Zn(II)]}{[HCO_3]} \leq 1 \text{ avec } [Mn(II)] \text{ et/ou } [Zn(II)] \neq 0$$

5

60. Procédé d'obtention d'une composition colorante, caractérisé en ce qu'il consiste à ajouter à de l'eau un galet contenant dans un excipient physiologiquement acceptable au moins un précurseur de colorant, éventuellement au moins un acide aminé comportant au moins un groupe thiol, et un galet comprenant dans un excipient physiologiquement acceptable un système catalytique, le précurseur, l'acide aminé et le système catalytique étant tels que définis dans la revendication 1.

61. Procédé selon la revendication 59 ou 60, caractérisé en ce que le ou les galets sont des galets effervescents.

15

62. Procédé de coloration de la peau et/ou des matières kératiniques, caractérisé en ce qu'il consiste à appliquer sur la peau et/ou les matières kératiniques une couche d'une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 26.

20

63. Procédé selon la revendication 62, caractérisé en ce que la couche est obtenue en appliquant sur la peau et/ou les matières kératiniques un premier film d'une composition de base contenant le (ou les) précurseur(s) de colorant et éventuellement le ou les acides aminés comportant au moins un groupe thiol dans un milieu physiologiquement acceptable et en appliquant sur le premier film un second film d'une composition catalytique comprenant le système catalytique dans un milieu physiologiquement acceptable et vice-versa.

25

64. Procédé selon la revendication 62 ou 63, caractérisé en ce que les films sont appliqués par pulvérisation.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte nal Application No
PCT/FR 01/03110

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 A61K7/13 A61K7/06 A61K7/48 A61K7/42

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data, BIOSIS, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	GB 917 840 A (NOVAG) 6 February 1963 (1963-02-06) claims 1,2 page 1, line 48-51 page 2, line 3-9 --- A	1,5,6,9, 21,22
	GB 2 024 623 A (PROCTER & GAMBLE) 16 January 1980 (1980-01-16) claim 1 page 6, line 33-36 ---	1,5,6,9

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the International filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- *g* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 9 January 2002	Date of mailing of the international search report 21/01/2002
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5018 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Peeters, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 01/03110

Patent document cited in search report	Publication date		Patent family member(s)	Publication date
GB 917840	A 06-02-1963	CH DE FR	364075 A 1177775 B 1311807 A	31-08-1962 14-12-1962
GB 2024623	A 16-01-1980	CA JP US	1117421 A1 55089215 A 4206196 A	02-02-1982 05-07-1980 03-06-1980

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Derr Internationale No
PCT/FR 01/03110

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE CIB 7 A61K7/13 A61K7/06 A61K7/48 A61K7/42			
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB			
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE			
Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) CIB 7 A61K			
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche			
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, PAJ, WPI Data, BIOSIS, CHEM ABS Data			
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées	
A	GB 917 840 A (NOVAG) 6 février 1963 (1963-02-06) revendications 1,2 page 1, ligne 48-51 page 2, ligne 3-9	1,5,6,9, 21,22	
A	GB 2 024 623 A (PROCTER & GAMBLE) 16 janvier 1980 (1980-01-16) revendication 1 page 6, ligne 33-36	1,5,6,9	
<input type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents		<input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe	
* Catégories spéciales de documents cités:			
A document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent		*T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention	
E document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date		*X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément	
L document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)		*Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier	
O document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens		*&* document qui fait partie de la même famille de brevets	
P document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée			
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale	
9 janvier 2002		21/01/2002	
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax. (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Peeters, J	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs numero de familles de brevets

Dem. Internationale No

PCT7FR 01/03110

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication		Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
GB 917840	A	06-02-1963	CH 364075 A DE 1177775 B FR 1311807 A	31-08-1962 14-12-1962
GB 2024623	A	16-01-1980	CA 1117421 A1 JP 55089215 A US 4206196 A	02-02-1982 05-07-1980 03-06-1980